

AC

**TRANSPARENT STYRENIC RESIN COMPOSITION AND MOLDED ARTICLE**

**Patent number:** JP2002226663  
**Publication date:** 2002-08-14  
**Inventor:** MATSUO JIRO; SAITO KATSUHIRO; MORITA TAKESHI  
**Applicant:** DAINIPPON INK & CHEMICALS  
**Classification:**  
- **International:** C08L51/04; C08J3/20; C08J5/18; C08L25/14  
- **European:**  
**Application number:** JP20010028154 20010205  
**Priority number(s):** JP20010028154 20010205

Report a data error here

**Abstract of JP2002226663**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a transparent styrenic resin composition having good moldability and transparency, and excellent in a balance of impact resistance and stiffness, and to provide its production method and molded article. **SOLUTION:** The transparent resin composition is obtained by mixing a copolymer resin composition (I) consisting of a styrenic monomer (A), an alkyl (meth)acrylate (B) and a styrene-butadiene copolymer (C) with a copolymer resin composition (II) consisting of a styrenic monomer (A') and an alkyl (meth) acrylate (B'), wherein a weight ratio of  $[(A+A')+(B+B')]/(C)$  is 96/4-89/11, a weight ratio of  $(A+A')/(B+B')$  is 30/70-60/40, and dispersed rubber particles in the resin composition have an average diameter of 0.3-2.0  $\mu\text{m}$ . The method for producing the composition and its molded article are also provided.

---

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

AC

JP2002226663

© WPI / DERWENT

- AN - 2002-687109 [74]
- TI - Transparent styrene resin composition, useful as molding material, comprises copolymer of styrene monomer, alkyl (meth)acrylate monomer and styrene/butadiene copolymer, and a copolymer of styrene monomer and alkyl (meth)acrylate monomer
- AB - JP2002226663 NOVELTY - New transparent styrene resin composition (I) comprises: (A) a copolymer composed of (a) styrene monomer(s), (b) alkyl (meth)acrylate monomer(s) and (c) styrene/butadiene copolymer; and (B) a copolymer of (a') styrene monomer(s) and (b') alkyl (meth)acrylate monomer(s).
- DETAILED DESCRIPTION - The resin composition (I) satisfies the conditions of (1) and (2):
- $((a)+(a')+(b)+(b'))/(c) = 96/4-89/11$  (w/w) (1)
- $((a)+(a'))/((b)+(b')) = 30/70-60/40$  (w/w) (2)
- An INDEPENDENT CLAIM is also included for molded articles of (I), especially sheets and films.
- USE - The transparent styrene resin composition (I) is useful as molding material for preparation of sheets, films, parts and/or housings of office automation instruments, domestic appliances, etc.
- ADVANTAGE - The transparent styrene resin composition (I) is molded by extrusion readily, gives molded articles (especially sheets) having good transparency, impact resistance and rigidity.
- (Dwg.0/0)
- IW - TRANSPARENT STYRENE RESIN COMPOSITION USEFUL MOULD MATERIAL COMPRISE COPOLYMER STYRENE MONOMER ALKYL METHO ACRYLATE MONOMER STYRENE BUTADIENE COPOLYMER COPOLYMER STYRENE MONOMER ALKYL METHO ACRYLATE MONOMER
- PN - KR2003068802 A 20030825 DW200382 C08L25/14 000pp
- JP2002226663 A 20020814 DW200274 C08L51/04 010pp
- IC - C08J3/20 ; C08J5/18 ; C08L25/14 ; C08L51/04 ; C08L53/02
- MC - A04-B03 A04-C04A A04-F06B A07-A02A1
- DC - A13 A18
- PA - (DNIN ) DAINIPPON INK & CHEM INC
- AP - KR20020008427 20020218; JP20010028154 20010205
- PR - JP20010028154 20010205; KR20020008427 20020218

AC

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-226663

(P2002-226663A)

(43) 公開日 平成14年8月14日 (2002.8.14)

(51) Int.Cl.	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 0 8 L 51/04		C 0 8 L 51/04	4 F 0 7 0
C 0 8 J 3/20	C E R	C 0 8 J 3/20	C E R Z 4 F 0 7 1
5/18	C E R	5/18	C E R 4 J 0 0 2
C 0 8 L 25/14		C 0 8 L 25/14	

審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2001-28154(P2001-28154)

(22) 出願日 平成13年2月5日 (2001.2.5)

(71) 出願人 000002886

大日本インキ化学工業株式会社

東京都板橋区坂下3丁目35番58号

(72) 発明者 松尾 二郎

千葉県千葉市若葉区貝塚町1199-2-301

(72) 発明者 斉藤 克弘

千葉県柏市逆井3-11-8

(72) 発明者 森田 毅

千葉県千葉市花見川区宮野木台1-25-15  
-204

(74) 代理人 100088764

弁理士 高橋 勝利

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 透明スチレン系樹脂組成物及び成型品

(57) 【要約】

【課題】 本発明が解決しようとする課題は、優れた成形性と透明性を有し、且つ耐衝撃性と剛性のバランスに優れた透明スチレン系樹脂組成物、その製造法及び成型品を提供することにある。

【解決手段】 スチレン系モノマー (A) と (メタ) アクリル酸アルキルエステル (B) とスチレンブタジエン共重合体 (C) とから成る共重合樹脂組成物 (I) に、スチレン系モノマー (A') と (メタ) アクリル酸アルキルエステル (B') とから成る共重合樹脂組成物 (I') を混合した樹脂組成物であって、 $[(A+A') + (B+B')] / (C)$  の重量比が  $96/4 \sim 89/11$ 、 $(A+A') / (B+B')$  の重量比が  $30/70 \sim 60/40$  であり、且つ樹脂組成物中の分散ゴム粒子の平均径が  $0.3 \sim 2.0 \mu m$  である透明スチレン系樹脂組成物、その製造法及び成型品。

(2)

特開2002-226663

1

2

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 スチレン系モノマー(A)と(メタ)アクリル酸アルキルエステル(B)とスチレンブタジエン共重合体(C)とから成る共重合樹脂組成物(I)に、スチレン系モノマー(A')と(メタ)アクリル酸アルキルエステル(B')とから成る共重合樹脂組成物(II)を混合した樹脂組成物であって、 $[(A+A')/(B+B'))/(C)$ の重量比が $96/4\sim 89/11$ 、 $(A+A')/(B+B')$ の重量比が $30/70\sim 60/40$ であり、且つ樹脂組成物中の分散ゴム粒子の平均径が $0.3\sim 2.0\mu\text{m}$ である透明スチレン系樹脂組成物。

【請求項2】 共重合樹脂組成物(I)が、(C)の存在下に(A)及び(B)の混合物をグラフト重合させた共重合樹脂組成物であって、 $[(A)+(B)]/(C)$ の重量比が $95/5\sim 80/20$ 、(A)/(B)の重量比が $30/70\sim 60/40$ で、且つ樹脂組成物中の分散ゴム粒子の平均径が $0.3\sim 2.0\mu\text{m}$ である請求項1に記載の透明スチレン系樹脂組成物。

【請求項3】 共重合樹脂組成物(II)の(A')/(B')の重量比が $30/70\sim 60/40$ である請求項1又は2に記載の透明スチレン系樹脂組成物。

【請求項4】 共重合樹脂組成物(I)の重量平均分子量Mwが $14.0\times 10^4\sim 18.0\times 10^4$ であり、共重合樹脂組成物(II)の重量平均分子量Mwが $14.5\times 10^4\sim 20.0\times 10^4$ である請求項1～3のいずれか一つに記載の透明スチレン系樹脂組成物。

【請求項5】 共重合樹脂組成物(II)の(メタ)アクリル酸アルキルエステル(B')がメタアクリル酸メチルとアクリル酸ブチルとから成り、且つアクリル酸ブチルが(A'+B')の1～5重量%である請求項1～3のいずれか一つに記載の透明スチレン系樹脂組成物。

【請求項6】 スチレン系樹脂組成物のASTM D1003に準拠した2mm射出試験片を用いてのブレイク率化が10以下であることを特徴とする請求項1～5のいずれか一つに記載の透明スチレン系樹脂組成物。

【請求項7】 JIS K7203に準拠した曲げ弾性率が2600MPa以上であることを特徴とする請求項1～5のいずれか一つに記載の透明スチレン系樹脂組成物。

【請求項8】 スチレン系モノマー(A)と(メタ)アクリル酸アルキルエステル(B)とスチレンブタジエン共重合体(C)とから成る共重合樹脂組成物(I)に、スチレン系モノマー(A')と(メタ)アクリル酸アルキルエステル(B')とから成る共重合樹脂組成物(II)を混合する、 $[(A+A')/(B+B'))/(C)$ の重量比が $96/4\sim 89/11$ 、 $(A+A')/(B+B')$ の重量比が $30/70\sim 60/40$ であり、且つ樹脂組成物中の分散ゴム粒子の平均径が $0.3\sim 2.0\mu\text{m}$ である透明スチレン系樹脂組成物の製造

法。

【請求項9】 共重合樹脂組成物(I)が、(C)の存在下に(A)及び(B)の混合物をグラフト重合させた共重合樹脂組成物であって、 $[(A)+(B)]/(C)$ の重量比が $95/5\sim 80/20$ 、(A)/(B)の重量比が $30/70\sim 60/40$ で、且つ樹脂組成物中の分散ゴム粒子の平均径が $0.3\sim 2.0\mu\text{m}$ である請求項8に記載の透明スチレン系樹脂組成物の製造法。

【請求項10】 共重合樹脂組成物(II)の(A')/(B')の重量比が $30/70\sim 60/40$ である請求項8又は9に記載の透明スチレン系樹脂組成物の製造法。

【請求項11】 混合が熔融ブレンドである請求項8～10のいずれか一つに記載の透明スチレン系樹脂組成物の製造法。

【請求項12】 請求項1～7のいずれか一つに記載の透明スチレン系樹脂組成物を熔融成形して得られる成型品。

【請求項13】 成型品がフィルム又はシートである請求項12に記載の成型品。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、優れた成形性と透明性を有し、且つ耐衝撃性と剛性のバランスに優れた透明スチレン系樹脂組成物、その製造法及び成型品、特にフィルム又はシートに関する。

【0002】

【従来の技術】従来、プラスチック容器であるトレー等には内容物を可視化するためにポリスチレン製二軸延伸シートの容器が多く使用されているが、これらは耐衝撃性に劣る為に破損しやすく、又容器のフチによる切創等の問題がある。この問題を解決するために透明性と耐衝撃強度を併せもつスチレン系樹脂が使用されている。

【0003】これらはゴム状弾性体を分散粒子とし、スチレン系単量体と(メタ)アクリル酸エステル系単量体からなる共重合体を連続相とするゴム変性ポリメタクリルスチレン系樹脂である。しかしながら、該樹脂は剛性が十分でないためにシート成形品にした場合に腰が弱く、容器の中でも特に蓋材のように腰の強さを必要とされる用途には使用できなかった。また透明性が必ずしも満足できるものではなく、その用途が限定されていた。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明が解決しようとする課題は、優れた成形性と透明性を有し、且つ耐衝撃性と剛性のバランスに優れた透明スチレン系樹脂組成物、その製造法及び成型品を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決するために、ゴム変性ポリメタクリルスチレン系

(3)

特開2002-226663

3

樹脂に特定のポリメタクリルスチレン系樹脂を特定の比率でブレンドすることによって、耐衝撃性に優れた透明スチレン系樹脂が得られることを見だし、本発明を完成するに至った。

【0006】即ち、本発明は、スチレン系モノマー(A)と(メタ)アクリル酸アルキルエステル(B)とスチレンブタジエン共重合体(C)とから成る共重合樹脂組成物(I)に、スチレン系モノマー(A')と(メタ)アクリル酸アルキルエステル(B')とから成る共重合樹脂組成物(II)を混合した樹脂組成物であって、 $[(A+A')/(B+B')]/(C)$ の重量比が $96/4 \sim 89/11$ 、 $(A+A')/(B+B')$ の重量比が $30/70 \sim 60/40$ であり、且つ樹脂組成物中の分散ゴム粒の平均径が $0.3 \sim 2.0 \mu m$ である透明スチレン系樹脂組成物である。

【0007】また、本発明は、該共重合樹脂組成物(I)が、(C)の存在下に(A)及び(B)の混合物をグラフト重合させた共重合樹脂組成物であって、 $[(A)+(B)]/(C)$ の重量比が $95/5 \sim 80/20$ 、 $(A)/(B)$ の重量比が $30/70 \sim 60/40$ で、且つ樹脂組成物中の分散ゴム粒の平均径が $0.3 \sim 2.0 \mu m$ である透明スチレン系樹脂組成物、更に詳しくは共重合樹脂組成物(II)の(A')/(B')の重量比が $30/70 \sim 60/40$ である透明スチレン系樹脂組成物を含むものであり、これらスチレン系樹脂組成物のASTM D1003に準拠した2mm射出試験片を用いてのプレート曇化が10以下であり、更にJIS K7203に準拠した曲げ弾性率が2600MPa以上である透明スチレン系樹脂組成物である。

【0008】また、本発明は、更に共重合樹脂組成物(I)の重量平均分子量 $M_w$ が $14,000 \sim 18,000$ 、共重合樹脂組成物(II)の重量平均分子量 $M_w$ が $14,500 \sim 20,000$ である、フローダウン性に優れた透明スチレン系樹脂組成物を含むものである。

【0009】また本発明は、共重合樹脂組成物(I)に共重合樹脂組成物(II)を混合、好ましくは溶融ブレンドする、 $[(A+A')/(B+B')]/(C)$ の重量比が $96/4 \sim 89/11$ 、 $(A+A')/(B+B')$ の重量比が $30/70 \sim 60/40$ で、且つ樹脂組成物中の分散ゴム粒の平均径が $0.3 \sim 2.0 \mu m$ である透明スチレン系樹脂組成物の製造法、詳しくは共重合樹脂組成物(I)が、(C)の存在下に(A)及び(B)の混合物をグラフト重合させた共重合樹脂組成物であって、 $[(A)+(B)]/(C)$ の重量比が $95/5 \sim 80/20$ 、 $(A)/(B)$ の重量比が $30/70 \sim 60/40$ 、更に共重合樹脂組成物(II)の(A')/(B')の重量比が $30/70 \sim 60/40$ である透明スチレン系樹脂組成物の製造法、並びにこれ

4

らの透明スチレン系樹脂組成物を溶融成形して得られる成型品を含むものである。

【0010】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明で用いるスチレン系モノマー(A)又は(A')は、同じでも異なっても良く、例えば、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、 $o$ -メチルスチレン、 $m$ -メチルスチレン、 $p$ -メチルスチレン、エチルスチレン、イソブチルスチレン、 $t$ -ブチルスチレン、 $o$ -ブロムスチレン、 $m$ -ブロムスチレン、 $p$ -ブロムスチレン、 $o$ -クロロスチレン、 $m$ -クロロスチレン、 $p$ -クロロスチレン等が挙げられ、なかでもスチレンが好ましい。

【0011】また、(メタ)アクリル酸アルキルエステル(B)又は(B')は、同じでも異なっても良く、例えば、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ペンチル等のメタクリル酸アルキル類；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル等のアクリル酸エステル類が挙げられる。なかでもメタクリル酸メチルやアクリル酸ブチル及びそれらの混合物が好ましい。

【0012】共重合樹脂(I)中におけるスチレン系モノマー(A)と(メタ)アクリル酸アルキルエステル(B)との重量比(A)/(B)は、 $30/70 \sim 60/40$ であることが好ましい。スチレン系モノマーの比率が30未満の場合は流動性が低下しやすく、また60を超える場合には透明性と耐衝撃性のバランスが悪くなる傾向がある。

【0013】また共重合樹脂(I)の(A)/(B)比率と共重合樹脂(II)の(A')/(B')比率は、混合した後の透明性の点から近い比率であることが望ましい。本発明の透明スチレン系樹脂組成物は、一般に言う透明であり、より詳しくは、本発明の透明スチレン系樹脂組成物の透明性は、ASTM D1003に準拠した2mm射出試験片を用いてのプレート曇化が10以下であり、透明性が良いほど用途範囲が広がる。

【0014】本発明で用いるスチレンブタジエン共重合体(C)とは、スチレン系モノマーとジエン系モノマーを共重合させたものであり、スチレン系モノマーとしては、上記の各種のモノマーが挙げられ、中でもスチレンが好ましい。またジエン系モノマーとしては、ブタジエン、クロロプレン、イソプレン、1,3-ペンタジエン等が挙げられるが、スチレン系モノマーとの反応性に優れた点からブタジエンが好ましい。

【0015】スチレンブタジエン共重合体(C)中のスチレン骨格含有率は特に限定されるものではないが、33～55重量%が特に好ましい。55重量%を超える場合は、該樹脂のゴム弾性が低下し、耐衝撃性が悪くなる傾向にある。また、33重量%未満では透明性を得るためにスチレン系モノマーと(メタ)アクリル酸アルキル

特開2002-226663

6

(4)

エステルとの重量比  $[(A) + (A')] / [(B) + (B')]$  において  $[(B) + (B')]$  の割合を増やさなければならず、流動性と耐熱性のバランスが悪くなる傾向にある。

【0016】上記共重合体(C)の樹脂構造についても特に限定されるものではないが、ブタジエンに基づく不飽和結合のうちの1,2-ビニル結合の割合が14~35重量%のものが、共重合樹脂(I)におけるグラフト化率と架橋の程度とのバランスが良好となり衝撃強度が向上する為に好ましい。この場合、1,2-ビニル結合の残りはシスおよびトランス結合を形成している。

【0017】共重合樹脂組成物(I)と共重合樹脂組成物(II)との混合比率は特に限定されないが、共重合樹脂組成物(I)と共重合樹脂組成物(II)とを混合した樹脂組成物の総重量におけるスチレンブタジエン共重合体(C)の使用割合は、 $[(A+A') + (B+B')] / (C)$  の重量比で96/4~89/11であることが好ましい。スチレンブタジエン共重合体(C)の重量比が4未満の場合は、耐衝撃性が低下し、11を超える場合は剛性が低下する傾向にある。

【0018】本発明の透明スチレン系樹脂組成物の耐衝撃性は、0.4mm厚シートでのデュボネン衝撃強度で0.50J以上であり、また剛性は、JIS K7203に準拠した曲げ弾性率が2600MPa以上であることが好ましい。また、本発明の透明スチレン系樹脂組成物に含まれる分散ゴム粒子の平均径は0.3~2.0μmであることが好ましく、0.3μmより小さい場合は耐衝撃性が低下し、2.0μmより大きい場合は透明性が低下する傾向がある。

【0019】本発明における分散ゴム粒子の平均径とは、樹脂の超薄切片法による透過型電子顕微鏡写真をとり、写真中の粒子1000個の粒子径を測定して次式により求めた数値である。

【0020】

$$[\text{式1}] \text{ 分散ゴム粒子の平均径} (\mu\text{m}) = \sum n_i D_i^3 / \sum n_i D_i^2$$

(式中、 $n_i$ は粒径 $D_i$ を有するゴム粒子の個数である。)

【0021】共重合樹脂(I)の重量平均分子量 $M_w$ は特に限定されるものではないが、一般に $1.4 \times 10^4 \sim 1.8 \times 10^5$ 程度のものであり、これと組み合わせる共重合樹脂(II)の重量平均分子量 $M_w$ は、流動性とフローダウン性とのバランスから、 $1.4 \times 10^4 \sim 2.0 \times 10^4$ であることが好ましい。 $1.4 \times 10^4$ より低い場合はフローダウンが起こり易くなり、 $2.0 \times 10^4$ より高い場合は流動性(メルトフローレート)が低下する。

【0022】共重合樹脂(I)及び(II)のメルトフローレートは特に限定されるものではないが、共重合樹脂(I)及び(II)のメルトフローレートが低すぎると、

得られる透明スチレン系樹脂組成物の成形加工性が悪くなり、高すぎるとフローダウンしやすいために、共重合樹脂(I)及び(II)のMFR(メルトフローレート)は、JIS K7210に準拠した、温度200℃、荷重5Kgfで測定したメルトフローレートで、1~10g/10分であることが好ましい。フローダウン性の点から、更に好ましくは1~2.5g/10分である。

【0023】共重合樹脂(II)の(メタ)アクリル酸アルキルエステル(B')がメタクリル酸メチルとアクリル酸ブチルとから成る場合は、アクリル酸ブチルの重量比は特に限定されるものではないが、流動性(メルトフローレート)とフローダウン性とのバランスにより、アクリル酸ブチルは(A'+B')の1~5重量%であることが望ましい。

【0024】また本発明はスチレン系モノマー(A)と(メタ)アクリル酸アルキルエステル(B)とスチレンブタジエン共重合体(C)とから成る共重合樹脂組成物(I)に、スチレン系モノマー(A')と(メタ)アクリル酸アルキルエステル(B')とから成る共重合樹脂組成物(II)を混合する。 $[(A+A') + (B+B')] / (C)$  の重量比が96/4~89/11、 $(A+A') / (B+B')$  の重量比が30/70~60/40であり、且つ樹脂組成物中の分散ゴム粒子の平均径が0.3~2.0μmである透明スチレン系樹脂組成物の製造法である。

【0025】なかでも共重合樹脂組成物(I)が、(C)の存在下に(A)及び(B)の混合物をグラフト重合させた共重合樹脂組成物であって、 $[(A) + (B)] / (C)$  の重量比が95/5~80/20、 $(A) / (B)$  の重量比が30/70~60/40で、且つ樹脂組成物中の分散ゴム粒子の平均径が0.3~2.0μmである透明スチレン系樹脂組成物の製造法である。更に、ここで、共重合樹脂組成物(II)の(A')/(B')の重量比が30/70~60/40であることが好ましい。

【0026】共重合樹脂組成物(I)及び(II)を製造する方法としては、工業的にスチレン系樹脂を製造する周知の重合方法、例えば懸濁重合法、溶液重合法、塊状重合法、乳化重合法を用いることができる。

【0027】共重合樹脂組成物(I)の製造には、スチレン系モノマー、(メタ)アクリル酸アルキルエステル及びスチレンブタジエン共重合体の混合物に必要に応じて重合開始剤を添加して重合させる。共重合樹脂組成物(II)の製造も、同様にスチレン系モノマー、(メタ)アクリル酸アルキルエステルの混合物に必要に応じて重合開始剤を添加して重合させる。

【0028】用いられる重合開始剤の例としては、1,1-ビス(1-ブチルパーオキシ)シクロヘキサン、1,1-ビス(1-ブチルパーオキシ)3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、2,2-ビス(1-ブチルパ

(5)

特開2002-226663

7

ーオキシ)ブタン、*n*-ブチル-4,4-ビス(1-ブチルパーオキシ)バレレート、1-ブチルパーオキシアセテート、1-ブチルパーオキシ-3,3,5-トリメチルヘキサノエート、1-ブチルパーオキシラウレート、1-ブチルパーオキシベンゾエート、

【0029】ビス(1-ブチルパーオキシ)イソフタレート、2,5-ジメチル-2,5-ビス(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、1-ブチルパーオキシマレイン酸、1-ブチルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、ジ-1-ブチルパーオキサイド、ジシミルパーオキサイド、1-ブチルハイドロパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイド等が挙げられ、これらは1種あるいは2種以上組み合わせて用いられる。

【0030】(I)及び(II)の共重合樹脂組成物の製造に際しては、更に必要に応じて離型剤、紫外線吸収剤、着色剤、酸化防止剤、熱安定剤、可塑剤、染料等の一般的なスチレン系樹脂に添加できる各種添加剤を混在させても何ら問題はなく、その混練の際、あるいは各重合体の重合中に添加することができる。

【0031】具体的には、ミネラルオイル、エステル系可塑剤、ポリエステル系可塑剤などの可塑剤、酸化防止剤、連鎖移動剤、高級脂肪酸、高級脂肪酸エステル、高級脂肪酸の金属塩、シリコンオイルなどが挙げられ、これらの1種あるいは2種以上が組み合わせて用いられる。

【0032】(I)及び(II)の共重合樹脂組成物の製造に際しては、必要に応じて重合原料に有機溶剤を加えることができる。有機溶剤としてはエチルベンゼン、トルエン、キシレン、アセトン、イソプロピルベンゼン、メチルエチルケトン、ヘキサンなどが挙げられ、特にエチルベンゼン、トルエンの使用が好ましい。

【0033】また、共重合体の分子量を調節するために様々な公知の連鎖移動剤を用いることができる。例えば、*n*-ドデシルメルカプタン、1-ドデシルメルカプタン、*n*-オクチルメルカプタン、 $\alpha$ -メチルスチレンダイマーなどが挙げられる。

【0034】本発明で言う溶融ブレンドとは、共重合樹脂組成物(I)及び(II)を加熱、溶融させることによって混合することであり、例えば共重合樹脂組成物(I)及び(II)のペレットあるいはパールを、押出機にて200~240℃で溶融ブレンドし、そのままシート化しても良いし、一旦ペレット化した後に再度押出機で溶融シート化しても良い。

【0035】溶融ブレンド時に、必要に応じて、前述の離型剤、紫外線吸収剤、着色剤、酸化防止剤、熱安定剤、可塑剤、染料等の一般的なスチレン系樹脂に添加できる各種添加剤を混合しても良い。

【0036】本発明は本発明によって得られる透明スチレン系樹脂組成物を溶融成形して得られる成型品を含むものである。本発明の透明スチレン系樹脂組成物および

8

成型品は、優れた透明性を有し、成形性、特にシート押出成形性が良好で、且つ耐衝撃性と剛性のバランスに優れ、シート成型品、例えば食品包装用トレー、蓋材、カップ、各種収納用トレー、キャリアテープ等に使用することができる。

【0037】また、本発明の樹脂組成物はシート成型品に限定されるものではなく、更に射出成形、単軸押出成形、二軸延伸押出成形、インフレーション押出成形、カレンダー成形、異型押出成形、真空成形、圧空成形等の成形方法により各種成型品に加工することができる。その用途は広範なものに及び、特に透明性に優れることから家電製品のハウジングや部品、OA機器の各種部品、ブリストルパッケージ、文房具、雑貨等として用いられる。

【0038】

【実施例】尚、例中の物性値は以下のようにして測定した。

(1)プレート曇化

ASTM D1003に準拠し、2mm厚の射出試験片を用いて測定した。

(2)デュポン衝撃強度

デュポン衝撃試験機(京洋銅機製作所製)を用い、0.4mm厚シート試験片の50%破壊エネルギーを求めた。(重量200g、撃点先端半径6.3mm、受台半径6.3mm)

【0039】(3)曲げ弾性率

JIS K7203に準拠し、試験速度を毎分2mmとしてその値を求めた。

(4)MFR(メルトフローレート)

JIS K7210に準拠し、温度200℃、荷重5Kgfで測定した。

【0040】(5)フローダウン性評価

シート押出機(スクリュ径30mm)を用い、樹脂ペレットを溶融樹脂温度210℃~230℃、押出速度0.8~1m/分で押出し、厚み0.4mmのシートサンプルを作製した。次にこのシートサンプルを真空成形機を用いて加熱温度290℃~300℃、加熱時間10秒~30秒で加熱した直後の、シート加熱前のシート面を基準としたシート中央部の垂れの長さを測定し、加熱時間に対してのシートの垂れの長さから、フローダウン性を評価した。

【0041】加熱時間20秒の時、垂れ量40mm未満が○、40mm以上が×。加熱時間30秒の時、垂れ量60mm未満が○、60mm以上が×。但し、どちらか一方の加熱時間に対する評価が×で、他の一方が○の場合、評価は△とした。

【0042】〔共重合樹脂樹脂組成物(I)の製造例〕

(参考例1)共重合樹脂組成物(I-1)

スチレン50部、メタクリル酸メチル(MMA)45部及びアクリル酸ブチル(BuA)5部、エチルベンゼン

(5)

特開2002-226663

9

10

10部、スチレンブタジエン共重合体（スチレン単量体単位含量40%）14部から成る混合溶液を調製し、重合開始剤として単量体混合物100部に対して0.02部の $\alpha$ -ブチルパーオキシベンゾエート、連鎖移動剤として単量体混合物100部に対して0.1部の $n$ -ドデシルメルカプタンを加え、以下の条件下で連続的に塊状重合させた。

【0043】初段反応器での反応温度：120℃

中段反応器での反応温度：140℃

後段反応器での反応温度：150℃

【0044】重合させて得られた混合溶液を熱交換器で225℃まで加熱し、減圧下で揮発成分を除去した後、ペレット化して共重合樹脂組成物（I-1）を得た。得られた共重合樹脂組成物の物性を表1に示した。

【0045】（参考例2）共重合樹脂組成物（I-2）  
スチレン50部、メタクリル酸メチル（MMA）45部及びアクリル酸ブチル（BuA）5部、エチルベンゼン9部、スチレンブタジエン共重合体（スチレン単量体単位含量40%）11部から成る混合溶液に、重合開始剤として単量体混合物100部に対して0.02部の $\alpha$ -ブチルパーオキシベンゾエート、連鎖移動剤として単量体混合物100部に対して0.1部の $n$ -ドデシルメルカプタンを加えた以外は参考例1と同様にして共重合樹脂組成物（I-2）を得た。得られた共重合樹脂組成物の物性を表1に示した。

【0046】（参考例3）共重合樹脂組成物（I-3）  
スチレン30部、メタクリル酸メチル（MMA）65部及びアクリル酸ブチル（BuA）5部、エチルベンゼン9部、スチレンブタジエン共重合体（スチレン単量体単位含量10%）8部から成る混合溶液に、重合開始剤として単量体混合物100部に対して0.02部の $\alpha$ -ブチルパーオキシベンゾエート、連鎖移動剤として単量体混合物100部に対して0.2部の $n$ -ドデシルメルカプタンを加えた以外は参考例1と同様にして共重合樹脂組成物（I-3）を得た。得られた共重合樹脂組成物の物性を表1に示した。

【0047】（参考例4）共重合樹脂組成物（I-4）  
スチレン62部、メタクリル酸メチル（MMA）38部、エチルベンゼン9部、スチレンブタジエン共重合体（スチレン単量体単位含量49%）10.5部から成る混合溶液に、重合開始剤として単量体混合物100部に対して0.02部の $\alpha$ -ブチルパーオキシベンゾエート、連鎖移動剤として単量体混合物100部に対して0.18部の $n$ -ドデシルメルカプタンを加えた以外は参考例1と同様にして共重合樹脂組成物（I-4）を得た。得られた共重合樹脂組成物の物性を表1に示した。

【0048】〔共重合樹脂組成物IIの製造〕

（参考例5）共重合樹脂組成物（II-1）

スチレン50部、メタクリル酸メチル（MMA）47.5部及びアクリル酸ブチル（BuA）2.5部、エチル

ベンゼン8部から成る混合溶液を調製し、重合開始剤として単量体混合物100部に対して0.02部の $\alpha$ -ブチルパーオキシベンゾエート、連鎖移動剤として単量体混合物100部に対して0.1部の $n$ -ドデシルメルカプタンを加え、以下の条件下で連続的に塊状重合させた。

【0049】初段反応器での反応温度：120℃

中段反応器での反応温度：140℃

後段反応器での反応温度：150℃

重合させて得られた混合溶液を熱交換器で225℃まで加熱し、減圧下で揮発成分を除去した後、ペレット化して共重合樹脂組成物（II-1）を得た。得られた共重合樹脂組成物の物性を表2に示した。

【0050】（参考例6）共重合樹脂組成物（II-2）  
スチレン50部、メタクリル酸メチル（MMA）47.5部及びアクリル酸ブチル（BuA）2.5部、エチルベンゼン8部から成る混合溶液を調製し、重合開始剤として単量体混合物100部に対して0.02部の $\alpha$ -ブチルパーオキシベンゾエート、連鎖移動剤として単量体混合物100部に対して0.09部の $n$ -ドデシルメルカプタンを加えた以外は参考例5と同様にして共重合樹脂組成物（II-2）を得た。得られた共重合樹脂組成物の物性を表2に示した。

【0051】（参考例7）共重合樹脂組成物（II-3）  
スチレン50部、メタクリル酸メチル（MMA）47.5部及びアクリル酸ブチル（BuA）2.5部、エチルベンゼン8部から成る混合溶液を調製し、重合開始剤として単量体混合物100部に対して0.02部の $\alpha$ -ブチルパーオキシベンゾエート、連鎖移動剤として単量体混合物100部に対して0.12部の $n$ -ドデシルメルカプタンを加えた以外は参考例5と同様にして共重合樹脂組成物（II-3）を得た。得られた共重合樹脂組成物の物性を表2に示した。

【0052】（参考例8）共重合樹脂組成物（II-4）  
スチレン50部、メタクリル酸メチル（MMA）47.5部及びアクリル酸ブチル（BuA）2.5部、エチルベンゼン8部から成る混合溶液を調製し、重合開始剤として単量体混合物100部に対して0.02部の $\alpha$ -ブチルパーオキシベンゾエート、連鎖移動剤として単量体混合物100部に対して0.11部の $n$ -ドデシルメルカプタンを加えた以外は参考例5と同様にして共重合樹脂組成物（II-4）を得た。得られた共重合樹脂組成物の物性を表2に示した。

【0053】（参考例9）共重合樹脂組成物（II-5）  
スチレン50部、メタクリル酸メチル（MMA）50部及びエチルベンゼン8部から成る混合溶液を調製し、重合開始剤として単量体混合物100部に対して0.02部の $\alpha$ -ブチルパーオキシベンゾエート、連鎖移動剤として単量体混合物100部に対して0.13部の $n$ -ドデシルメルカプタンを加えた以外は参考例5と同様にして



特開2002-226663

11

て共重合樹脂組成物(II-5)を得た。得られた共重合樹脂組成物の物性を表2に示した。

【0054】(参考例10)共重合樹脂組成物(II-6)

スチレン50部、メタクリル酸メチル(MMA)45部及びアクリル酸ブチル(BuA)5部、エチルベンゼン8部から成る混合溶液を調製し、重合開始剤として単量体混合物100部に対して0.02部の1-ブチルパーオキシベンゾエート、連鎖移動剤として単量体混合物100部に対して0.1部のn-ドデシルメルカプタンを加えた以外は参考例5と同様にして共重合樹脂組成物(II-6)を得た。得られた共重合樹脂組成物の物性を表3に示した。

【0055】(参考例11)共重合樹脂組成物(II-7)

スチレン50部、メタクリル酸メチル(MMA)40部及びアクリル酸ブチル(BuA)10部、エチルベンゼン8部から成る混合溶液を調製し、重合開始剤として単量体混合物100部に対して0.02部の1-ブチルパーオキシベンゾエート、連鎖移動剤として単量体混合物100部に対して0.1部のn-ドデシルメルカプタンを加えた以外は参考例5と同様にして共重合樹脂組成物(II-7)を得た。得られた共重合樹脂組成物の物性を表3に示した。

【0056】(参考例12)共重合樹脂組成物(II-8)

スチレン30部、メタクリル酸メチル(MMA)65部及びアクリル酸ブチル(BuA)5部、エチルベンゼン8部から成る混合溶液を調製し、重合開始剤として単量体混合物100部に対して0.02部の1-ブチルパーオキシベンゾエート、連鎖移動剤として単量体混合物100部に対して0.2部のn-ドデシルメルカプタンを加えた以外は参考例5と同様にして共重合樹脂組成物(II-8)を得た。得られた共重合樹脂組成物の物性を表3に示した。

【0057】(実施例1)参考例1で製造した共重合樹脂組成物(I-1)に、参考例3で製造した共重合樹脂組成物(II-1)を70/30の配合割合で加え、押出成形して厚さ0.4mmのシートを作成し、また、射出成形によりJIS試験片及び厚さ2mmのプレート成形品を作成した。これらを用いて各種物性を測定した。測定値を表4に示した。尚、シート成形条件及び射出成形条件は次の通りである。

【0058】シート成形機：ユニオンプラスチック株式会社製UEV型30mm押出機

シリンダー温度：220℃、Tダイ設定温度：220℃

射出成形機：山城精機株式会社製SAV-30-30-P射出成形機

シリンダー温度：230℃、金型温度：50℃

【0059】(実施例2)参考例1で製造した共重合樹脂組成物(I-1)に、参考例5で製造した共重合樹脂組成物(II-1)を60/40の配合割合で加え、実施例1と同一の条件で厚さ0.4mmのシート及び射出試験片を作成し、各種物性を測定した。測定値を表4に示した。

12

【0060】(実施例3)参考例1で製造した共重合樹脂組成物(I-1)に、参考例6で製造した共重合樹脂組成物(II-2)を60/40の配合割合で加え、実施例1と同一の条件で厚さ0.4mmのシート及び射出試験片を作成し、各種物性を測定した。測定値を表4に示した。

【0061】(実施例4)参考例1で製造した共重合樹脂組成物(I-1)に、参考例9で製造した共重合樹脂組成物(II-5)を60/40の配合割合で加え、実施例1と同一の条件で厚さ0.4mmのシート及び射出試験片を作成し、各種物性を測定した。測定値を表4に示した。

【0062】(実施例5)参考例1で製造した共重合樹脂組成物(I-1)に、参考例10で製造した共重合樹脂組成物(II-6)を60/40の配合割合で加え、実施例1と同一の条件で厚さ0.4mmのシート及び射出試験片を作成し、各種物性を測定した。測定値を表4に示した。

【0063】(実施例6)参考例3で製造した共重合樹脂組成物(I-3)に、参考例12で製造した共重合樹脂組成物(II-8)を80/20の配合割合で加え、実施例1と同一の条件で厚さ0.4mmのシート及び射出試験片を作成し、各種物性を測定した。測定値を表5に示した。

【0064】(実施例7)参考例1で製造した共重合樹脂組成物(I-1)に、参考例7で製造した共重合樹脂組成物(II-3)を60/40の配合割合で加え、実施例1と同一の条件で厚さ0.4mmのシート及び射出試験片を作成し、各種物性を測定した。測定値を表5に示した。

【0065】(実施例8)参考例1で製造した共重合樹脂組成物(I-1)に、参考例8で製造した共重合樹脂組成物(II-4)を60/40の配合割合で加え、実施例1と同一の条件で厚さ0.4mmのシート及び射出試験片を作成し、各種物性を測定した。測定値を表5に示した。

【0066】(実施例9)参考例1で製造した共重合樹脂組成物(I-1)に、参考例11で製造した共重合樹脂組成物(II-7)を60/40の配合割合で加え、実施例1と同一の条件で厚さ0.4mmのシート及び射出試験片を作成し、各種物性を測定した。測定値を表5に示した。

【0067】(比較例1)参考例1で製造した共重合樹脂組成物(I-1)単体を、実施例1と同一の条件で厚さ0.4mmのシート及び射出試験片を作成し、各種物性を測定した。

(8)

特開2002-226663

13

性を測定した。測定値を表6に示した。

【0068】(比較例2) 参考例2で製造した共重合樹脂組成物(I-2)単体を、実施例1と同一の条件で厚さ0.4mmのシート及び射出試験片を作成し、各種物性を測定した。測定値を表6に示した。

【0069】(比較例3) 参考例4で製造した共重合樹脂組成物(I-4)単体を、実施例1と同一の条件で厚さ0.4mmのシート及び射出試験片を作成し、各種物性を測定した。測定値を表6に示した。

【0070】(比較例4) 参考例1で製造した共重合樹脂組成物(I-1)に、参考例6で製造した共重合樹脂組成物(II-2)を25/75の配合割合で加え、実施

14

\*例1と同一の条件で厚さ0.4mmのシート及び射出試験片を作成し、各種物性を測定した。測定値を表6に示した。

【0071】(比較例5) 参考例3で製造した共重合樹脂組成物(I-3)に、PMMA(住友化学工業株式会社製スミベックスLG)を80/20の配合割合で加え、実施例1と同一の条件で厚さ0.4mmのシート及び射出試験片を作成し、各種物性を測定した。測定値を表6に示した。

【0072】

【表1】

共重合体	I-1	I-2	I-3	I-4
(A) スチレン (部)	50	50	50	52
(B)	MMA (部)	45	45	38
	BuA (部)	5	5	0
(C) ゴム (部)	14	11	5	10.5
分散ゴム粒子径 ( $\mu\text{m}$ )	0.55	0.22	1.3	0.31
ブレート劣化	3.5	3.0	8.0	4.3
MFR (g/10分)	2.5	2.1	0.8	4.1

【0073】

※ ※ 【表2】

共重合体	II-1	II-2	II-3	II-4	II-5
(A) スチレン (部)	50	50	50	50	50
(B)	MMA (部)	47.5	47.5	47.5	50
	BuA (部)	2.5	2.5	2.5	0
$M_w \times 10^{-4}$	15.9	17.3	12.6	13.9	18.5
$M_w/M_n$	2.1	2.1	1.9	2.1	2.1
ブレート劣化	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
MFR (g/10分)	2.1	2.2	2.8	2.6	1.2

【0074】

【表3】

共重合体	II-6	II-7	II-8
(A) スチレン (部)	50	50	50
(B)	MMA (部)	45	40
	BuA (部)	5	10
$M_w \times 10^{-4}$	19.0	15.6	14.9
$M_w/M_n$	2.0	2.0	2.0
ブレート劣化	0.4	0.4	0.8
MFR (g/10分)	2.5	4.0	2.3

【0075】

【表4】

49

(9)

特開2002-226663

15

16

実施例	1	2	3	4	5
共重合体 I-1	70	60	60	60	60
共重合体 I-2					
共重合体 I-3					
共重合体 I-4					
共重合体 II-1	30	40			
共重合体 II-2			40		
共重合体 II-3					
共重合体 II-4					
共重合体 II-5				40	
共重合体 II-6					40
共重合体 II-7					
共重合体 II-8					
プレート曇化	2.4	2.9	1.9	2.5	2.0
デュポン耐摩強度 (J)	0.61	0.51	0.60	0.59	0.62
曲げ弾性率 (MPa)	2650	2750	2730	2600	2710
ドーナツ性	○	○	○	○	○

【0076】

\* \* 【表5】

実施例	6	7	8	9
共重合体 I-1		60	60	60
共重合体 I-2				
共重合体 I-3	80			
共重合体 I-4				
共重合体 II-1				
共重合体 II-2				
共重合体 II-3		40		
共重合体 II-4			40	
共重合体 II-5				
共重合体 II-6				
共重合体 II-7				40
共重合体 II-8	20			
プレート曇化	6.5	2.0	1.8	2.0
デュポン耐摩強度 (J)	0.70	0.60	0.50	0.60
曲げ弾性率 (MPa)	2650	2730	2720	2600
ドーナツ性	○	△	△	△

【0077】

50 【表6】

(10)

特開2002-226663

17

18

比較例	1	2	3	4	5
共重合体 I-1	100			25	
共重合体 I-2		100			
共重合体 I-3					80
共重合体 I-4			100		
共重合体 II-1					
共重合体 II-2				75	
共重合体 II-3					
共重合体 II-4					
共重合体 II-5					
共重合体 II-6					
共重合体 II-7					
共重合体 II-8					
PMMA					20
プレート曇化	3.5	3.0	4.3	0.9	18.4
デニボン吸収強度 (J)	1.00	0.40	0.30	0.13	0.24
曲げ弾性率 (MPa)	2430	2500	2450	2630	2650
ドーナツ性	○	○	○	○	○

【0078】

【発明の効果】本発明は、優れた透明性を有し、成形性、特にシート押出成形性が良好で、且つ耐衝撃性と剛\*

\*性のバランスに優れた透明スチレン系樹脂組成物、その製造法及び成型品、特に優れたシート成型品を提供することができる。

---

フロントページの続き

Fターム(参考) 4F070 AA06 AA18 AA32 AB08 AB11  
AC73 AC76 FA03 FC05  
4F071 AA10X AA12X AA22X AA33X  
AA77 AA81 AF30Y AH05  
AH12 BB04 BB05 BB06 BB08  
BB09 BB13 BC01  
4J002 BC07X BG04X BG05X BN16W  
FD020 GC00 GG01 GQ00